

## 云南萝芙木生物硷\*

陈维新

白永成

(中国科学院昆明植物研究所)

(昆明制药厂)

云南萝芙木 (*Rauwolfia yunnanensis* Tsiang) 为国产成药“降压灵”的原料, 魏均炯曾对其化学成份进行过研究, 用氧化铝层析法分离得利血平和 Ajmalicine<sup>[1]</sup>, 此后未见其他报道。我们在研究利血平的植物资源和利血平的生产工艺时曾从云南萝芙木分离出四种生物硷, 一为微黄色针晶, 熔点 $264-5^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D - 119^{\circ}$  ( $\text{CHCl}_3$ ), Fröhde 反应<sup>[2]</sup>, (黄)  $\rightarrow$  绿  $\rightarrow$  兰, 香草醛反应: 玫瑰红色; 对二甲氨基苯甲醛反应: 兰绿色, 加冰醋酸后转为血红色; K-K 反应: 界面呈兰色; 浓硝酸反应: (兰绿)  $\rightarrow$  红棕。其盐酸盐熔点  $222-4^{\circ}\text{C}$  (分解), 其硫酸盐熔点  $261-2^{\circ}\text{C}$  (分解), 其硝酸盐熔点  $245^{\circ}\text{C}$  (分解),  $\text{UV}_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  218nm (log  $\epsilon$  4.85), 267nm (log  $\epsilon$  4.39), 297nm (log  $\epsilon$  4.20),  $\text{UV}_{\text{min}}$  246nm (log  $\epsilon$  4.12), 287nm (log  $\epsilon$  4.21), 以上数据与利血平吻合, 在氧化铝上作薄层层析, 氯仿/乙醚 (7:3) 展开, 与已知利血平对照 Rf 值相同, 其 IR 与 Sadler 标准图谱基本一致<sup>[3]</sup>, 因此鉴定为利血平。二为无色针晶, 熔点  $259^{\circ}\text{C}$  (分解),  $[\alpha]_D - 39.6^{\circ}$  (吡啶), 其盐酸盐熔点  $268^{\circ}\text{C}$  (分解), 其硝酸盐熔点  $258^{\circ}\text{C}$  (分解), 在上法薄层层析上与已知 Ajmalicine 的 Rf 值一致, 根据红外光谱, 鉴定为 Ajmalicine。三为无色柱状晶, 熔点  $154-6^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D + 127^{\circ}$  ( $\text{CHCl}_3$ ), 浓硝酸反应呈血红色, 其硝酸盐熔点  $247^{\circ}\text{C}$ , 红外光谱与 Sadler 图谱中的标准 Ajmaline<sup>[3]</sup> 完全一致, 从而鉴定为 Ajmaline。第四个生物硷为黄色结晶, 加热逐渐分解, 无明显熔点或分解点,  $[\alpha]_D + 106^{\circ}$  ( $\text{CHCl}_3$ ), 其硝酸盐难溶于水, 无色结晶, 亦无明显分解点,  $[\alpha]_D + 116^{\circ}$  (MeOH), 其硝酸盐亦为无色结晶, 亦无明显熔点, 加热时逐渐分解,  $[\alpha]_D + 119^{\circ}$  (MeOH), 根据游离碱和盐酸盐的元素分析, 暂定分子式  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ , 其 IR 示有羟基 ( $3350, 3550\text{cm}^{-1}$ ),  $\alpha\beta$  不饱和酯 ( $1700, 1615\text{cm}^{-1}$ )、和吡啶环 ( $1600, 1510, 740$  和  $760\text{cm}^{-1}$ ) (图 1), 可能为一个 Serpentine 型新生物硷, 其化学结构工作正在进行之中。

\* 1979年7月30日收到

昆明制药厂潘争雄和昆明植物所罗士德参加部分工作。

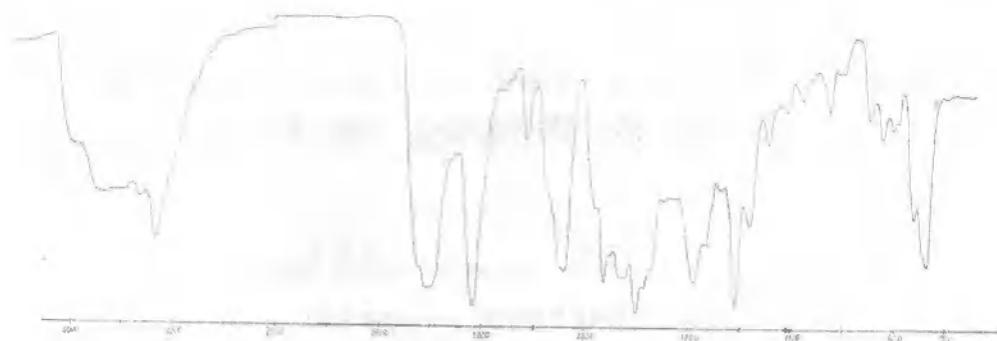


图1 新生物碱(结晶Ⅱ)红外光谱图(KBr)

## 实 验 部 份

本文熔点系在Kofler显微熔点测定仪上所测,未校正。红外光谱图在IR—450(岛津)红外仪上所测,KBr压片,测时适逢雨季。

### 一、提取和分离:

云南萝芙木根粉4公斤,用10%碳酸钠溶液5升湿润,置圆底烧瓶中用苯回流提取,共4次,每次2小时,苯液用15%磷酸溶液萃取,磷酸溶液用氯仿萃取,至氯仿萃取液无生物碱反应为止,得氯仿Ⅰ;磷酸水层用氨水调节成pH 3后再用氯仿萃取数回,得氯仿Ⅱ;酸性水层继用氨水调节pH 6.5—6.8,氯仿萃取数回,得氯仿Ⅲ;水溶液再用氨水调节pH 8,氯仿萃取,得氯仿Ⅳ;最后将水层调节pH 9—10,用氯仿萃取,得氯仿Ⅴ。

### 二、利血平:

将氯仿Ⅰ经水洗、碱液洗、又用水洗后用无水硫酸钠脱水,回收氯仿,减压蒸干,溶于少量甲醇中于冰箱内放置,析出结晶,吸滤,结晶经甲醇重结晶二次,即得浅黄色针晶纯品。得率为0.165%。

元素分析:  $C_{33}H_{40}O_9N_2$

计算值	C 65.11%	H 6.62	N 4.60
实测值	65.46	6.73	4.41

### 三、Ajmalicine:

将氯仿Ⅱ经水、碱、水依次洗涤后用硫酸钠脱水,回收氯仿,于甲醇中结晶,经氯仿—甲醇重结晶即得纯品。

元素分析:  $C_{21}H_{24}O_3N \cdot H_2O$

计算值	C 68.11%	H 7.03	N 7.57
实测值	68.22	7.00	7.06

#### 四、Ajmaline<sub>1</sub>

将氯仿 V 用水洗涤，经碳酸钾脱水后回收氯仿，于甲醇中结晶，氯仿—甲醇重结晶即得纯品。

元素分析：C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>OH

计算值 C 70.39 H 8.38 N 7.82%

实测值 71.10 8.56 7.49

70.08 8.30

#### 五、结晶Ⅱ：

将氯仿Ⅱ用水、碱。水依次洗涤，硫酸钠干燥，回收氯仿，于氯仿—甲醇中重结晶二次，得黄色结晶，层层析证明为单体，Rf值<Ajmaline<利血平<Ajmalicine。

元素分析：C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

计算值 C 66.00 H 7.00 N 7.00%

实测值 65.71 6.51 6.88

将结晶Ⅱ溶于适量稀醋酸中，加水稀释，滴加稀盐酸，析出无色结晶。将盐酸盐结晶溶于少量甲醇，加水稀释后加热蒸去甲醇，放置重结晶。

元素分析：C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · HCl

计算值 C 63.08 H 6.45 N 6.69 Cl 8.48%

实测值 62.31 6.30 6.45 8.46

#### 六、结晶Ⅱ与Ajmaline之分离。

氯仿Ⅳ经水洗后用碳酸钾脱水，回收氯仿，于氯仿—甲醇中得结晶Ⅱ与Ajmaline的混合结晶。将混合结晶溶于适量10%醋酸水溶液内，加水稀释一倍，滴加10%盐酸溶液至结晶沉淀完全，过滤，无色细结晶为结晶Ⅱ盐酸盐，水溶液为 Ajmaline 的盐酸盐溶液。盐酸水液滤液经氯仿萃取一次后调节 pH 至碱性，用氯仿萃取，碱性氯仿层经碳酸钾脱水回收溶剂后用氯仿—甲醇结晶得 Ajmaline。结晶Ⅱ盐酸盐溶于甲醇，加氨水碱化，以水稀释，用氯仿萃取，如氯仿Ⅲ处理得结晶Ⅲ。

#### 参 考 文 献

- [1] 魏均炯 1965: 药学报 12(7), 429
- [2] 中华人民共和国药典, 1963年版二部
- [3] The Sadtler Standard Infrared Spectra №7397 №23488

## THE ALKALOIDS OF RAUWOLFIA YUNNANENSIS TSIANG

Chen Wei-hsin

Bai Yuong-chen

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

(*Kunming Pharmaceutical Factory*)

### ABSTRACT

Four alkaloids had been isolated from the roots of *Rauwolfia yunnanensis* Tsiang. Three of them are identified as reserpine, ajmaline and ajmalicine respectively by comparing their physical and chemical properties with those of the authentic samples. It seems that the other remained alkaloid is a new compound which has the formula  $C_{22}H_{26}O_4N_2$  on the elementary analysis of base and it's hydrochloride salt,  $[\alpha]_D +106^\circ$  ( $CHCl_3$ ). It should be decomposed by heating without characteristic melting point. According to it's IR spectrum it has indole group, hydroxyl group and  $\alpha\beta$  unsaturated carboxylic methyl ester and seems to be a serpentine derivative.